Umsetzung von Natrium-Sulfamid mit Sulfurylchlorid, Chlorsulfonsäure und Chlorsulfonsäure-äthylester

(Auszug)

Inauguraldissertation
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Theodor Papenfuhs
aus Pollnow/Pommern

Leipzig 1962
Verlag von Johann Ambrosius Barth

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Juli 1962

Dekan:
Universitätsprofessor Dr. H. Volz

Berichterstatter:
Universitätsprofessor Dr. A. Meuwsen
Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Sonderdruck aus: Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie,
Band **318**, Heft 3—4, Seite 190—197

Sonderabdruck aus ***Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie***
Bd. 318 · Heft 3—4 · 1962
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH IN LEIPZIG
Printed in Germany

Zur Kenntnis des Sulfuryl-Disulfamids, $O_2S(NH{-}SO_2{-}NH_2)_2$

Von A. Meuwsen und Th. Papenfuss[1])

[1]) Auszug aus der Dissertation von Theodor Papenfuss, Erlangen 1962.

Inhaltsübersicht

Sulfamid-Natrium und Sulfurylchlorid reagieren in kaltem Acetonitril bei Wasserausschluß bevorzugt nach

$$2\,H_2N{-}SO_2{-}NH{-}Na + Cl_2SO_2 \rightarrow O_2S(NH{-}SO_2{-}NH_2)_2 + 2\,NaCl.$$

Daneben vollzieht sich in geringem Umfange, besser in der Siedehitze

$$2\,H_2N{-}SO_2{-}NH{-}Na + 2\,Cl_2SO_2 \rightarrow (O_2S{-}NH)_4 + 2\,NaCl + 2\,HCl.$$

Beide stark hygroskopischen Verbindungen wurden noch nicht rein erhalten, die 7gliedrige Verbindung ist neben anderen Solventien gut in Wasser, Äthanol und Äther, das wasserfreie $(O_2S{-}NH)_4$ gut in Wasser und Alkohol, weniger gut in Äther löslich.

Das reine in Wasser mit neutraler Reaktion gut lösliche K-Salz, $O_2S(NK{-}SO_2{-}NH_2)_2$, liefert beim trockenen Erhitzen Trisulfimid, $(O_2S{-}NK)_3$, auch beim Erhitzen mit KOH, wobei aber NH_3 abgespalten wird. Weiter wurde das in Wasser lösliche $O_2S(N{-}SO_2{-}NH_2)_2 \cdot Ba,\ 2\,H_2O$ und das darin unlösliche $O_2S(NAg{-}SO_2{-}NH_2)_2$ erzeugt. Bei tagelanger Einwirkung von ätherischer Diazomethan-Lösung auf eine ebensolche von rohem Sulfuryl-Disulfamid läßt sich das sehr beständige, bei 161° schmelzende $O_2S[N(CH_3){-}SO_2{-}N(CH_3)_2]_2$ mit dem der Formel entsprechenden Molekulargewicht isolieren.

Läßt man die O_2SCl_2-Umsetzung in siedendem Acetonitril sich vollziehen, so entsteht neben Trisulfimid mehr Tetrasulfimid. Das in kaltem Wasser schwerlösliche $Ba_2(NSO_2)_4,\ 2\,H_2O$ ließ sich gewinnen, ebenso das unlösliche $(AgNSO_2)_4$, dessen Debyeogramm mit dem in heißem Wasser löslichen $(AgNSO_2)_3$ aufgenommen und verglichen wurde.

Summary

$(H_2N{-}SO_2{-}NH)Na$ and SO_2Cl_2 react in cold anhydrous acetonitrile yielding mainly $O_2S(NH{-}SO_2{-}NH_2)_2$ (I) and, to a small extent, $(O_2S{-}NH)_4$ (II). Both strongly hygroscopic compounds could not yet be obtained in the pure state. They are readily soluble in water, ethanol, and ether, though the solubility of II in ether is limited.

The preparations and properties of the K-, Ba-, and Ag-salt of I are described. Methylation of I by means of diazomethane yields the very stable $O_2S[N(CH_3){-}SO_2{-}N(CH_3)_2]_2$; its molecular weight confirms the formula given.

By interaction of the starting compounds in boiling acetonitrile, the yield of $(O_2S{-}NH)_4$ increases; its Ba- and Ag-salt are characterized.

Lehmann und Kempe[2]) befaßten sich mit der papierchromatographischen Untersuchung der bei Umsetzung von $S_2O_5Cl_2$ oder SO_2Cl_2 mit NH_3 auftretenden Verbindungen. Das Chromatogramm wies neben bekannten Stoffen eine neue Verbindung auf, der Lehmann und Kempe die Formel $H_2N{-}SO_2{-}N(NH_4){-}SO_2{-}N(NH_4)SO_2{-}NH_2$ zuteilten. Sie schlugen dafür den Namen Diimido-Didulfamid vor und wiesen auf noch unveröffentlichte Versuche hin.

Wir beschäftigten uns mit der Umsetzung von SO_2Cl_2 mit Na-Sulfamid in Acetonitril und erhielten dabei den Grundkörper obigen NH_4-Salzes, den wir wegen seiner Entstehung und Ähnlichkeit mit Carbonyl-Diharnstoff, $OC(NH{-}CO{-}NH_2)_2$, als Sulfuryl-Disulfamid bezeichnen möchten. Um es zu gewinnen, läßt man eine verdünnte Lösung von SO_2Cl_2 in $H_3C{-}CN$ in eine Aufschlämmung von $Na{-}NH{-}SO_2{-}NH_2$ in $H_3C{-}CN$ eintropfen. Dabei verläuft bevorzugt die Umsetzung

$$2\,H_2N{-}SO_2{-}NH{-}Na + Cl_2SO_2 \rightarrow O_2S(NH{-}SO_2{-}NH_2)_2 + 2\,NaCl.$$

Nach Abtrennung von NaCl und Verdampfen des Solvens im Vakuum kann man aus dem Rückstand $O_2S(NH{-}SO_2{-}NH_2)_2$ mit absolutem Äther herauslösen. Nach seiner Entfernung hinterbleibt 80–90proz. hygroskopisches Sulfuryl-Disulfamid.

Es ist leicht löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Äther, Dioxan, Acetonitril und Nitromethan, unlöslich hingegen in Kohlen- und Chlor-Kohlenwasserstoffen. Die wäßrige Lösung reagiert stark sauer, ist in der Kälte ziemlich beständig und gibt selbst nach einigen Tagen keine merkliche Sulfat-Reaktion.

Soweit wir bislang sehen, vollzieht sich die Hydrolyse von Sulfuryl-Disulfamid und seinen Salzen in kalter, wie siedend heißer 2 n HCl nach

$$O_2S(NH{-}SO_2{-}NH_2)_2 + 2\,HOH \begin{cases} \rightarrow 2\,O_2S(NH_2)_2 + SO_4H_2 \text{ (I) und} \\ \rightarrow O_2S(NH_2)_2 + 2\,H_2N{-}SO_3H \text{ (II)} \end{cases}$$

vorwiegend nach I. Die wäßrige Lösung einer etwa m/20 freien Säure zerfällt nahezu vollständig nach II.

Aus der wäßrigen Lösung des $O_2S(NH{-}SO_2{-}NH_2)_2$, die mit KOH neutralisiert wurde, fällt Äthanol mit 80% Ausbeute $O_2S(NK{-}SO_2{-}NH_2)_2$. Seine wäßrige Lösung reagiert neutral und ist auch in der Siedehitze beständig. Erhitzt man festes K-Sulfuryl-Disulfamid auf 180–200 °C, so entsteht unter NH_3-Abspaltung und Ringschluß Trisulfimid:

$$O_2S(NK{-}SO_2{-}NH_2)_2 \rightarrow O_2S(NK{-}SO_2{-})_2N(NH_4).$$

[2]) H. A. Lehmann u. G. Kempe, Z. anorg. allg. Chem. **307**, 79 (1960).

Die analytischen Werte stimmen auf obige Verbindung, aus deren wäßriger Lösung mit 5proz. Ag^+-Lösung in recht guter Ausbeute, das in kaltem Wasser schwerlösliche $(AgNSO_2, H_2O)_3$ ausfällt[3]).

Erhitzt man festes $O_2S(NK{-}SO_2{-}NH_2)_2$ mit 30proz. KOH, so tritt — unter NH_3-Abspaltung aus den Endgliedern — Ringschluß ein. $(KNSO_2)_3$ scheidet sich ab, das sich als $(AgNSO_2, H_2O)_3$ charakterisieren läßt.

Interessant ist, daß Sulfuryl-Disulfamid und seine wasserlöslichen Salze mit Lauge und wenig Cu^{2+} eine stahlblaue Lösung geben, die in etwa 5 ml Reaktionsvolumen noch etwa 2 mg Sulfuryl-Disulfamid anzeigt. Damit stellt es sich an die Seite des Triurets, $OC(NH{-}CO{-}NH_2)_2$. Hingegen liefert BIURET[4])[5]) einen violetten Farbton, der auch mit $HN(SO_2NH_2)_2$ entsteht.

Überraschend war, daß tagelange Einwirkung von ätherischer Diazomethan-Lösung das Sulfuryl-Disulfamid in die hexamethylierte Verbindung $O_2S[N(CH_3){-}SO_2{-}N(CH_3)_2]_2$ mit 50proz. Ausbeute überführt. Es schmizt bei 161 °C, löst sich in organischen Medien, besitzt darin das der Formel entsprechende Molekulargewicht und läßt sich aus Wasser umkristallisieren. Selbst beim kurzen Kochen mit konz. Salzsäure fällt es beim Erkalten wieder unverändert aus.

Neutralisiert man rohes Sulfuryl-Disulfamid mit gesättigter $Ba(OH)_2$-Lösung, so fällt daraus Alkohol oder Aceton das leicht in kaltem Wasser lösliche $O_2S(N{-}SO_2{-}NH_2)_2Ba$, $2\,H_2O$, das wie die K-Verbindung neutral reagiert. Aus ihm gewinnt man mit Ag^+-Lösung das in Wasser schwerlösliche $O_2S(NAg{-}SO_2{-}NH_2)_2$. Mit CH_3J reagiert es nicht. Aus der NH_3-alkalischen Lösung von rohem Sulfuryl-Disulfamid fällt Luteo-Nitrat, das in kaltem Wasser schwer, gut in kalter 2 n Essigsäure, in heißem Wasser sehr leicht lösliche $[Co(NH_3)_6]_2[O_2S(N{-}SO_2{-}NH_2)_3$, $3\,H_2O$. Ein entsprechend zusammengesetztes Luteo-Tetrasulfimid ist auch in heißem Wasser unlöslich.

Die zwischen Sulfamid-Na und Cl_2SO_2 in kaltem $H_3C{-}CN$ zum Sulfuryl-Disulfamid führende Umsetzung verläuft nicht ausschließlich. Stets wird eine kleine Menge des in Äther schwerlöslichen, jedoch in Alkohol löslichen Tetra-Sulfimids gebildet:

$$2\,H_2N{-}SO_2{-}NHNa + 2\,Cl_2SO_2 \rightarrow (O_2SNH)_4 + 2\,NaCl + 2\,HCl.$$

Seine Ausbeute steigt auf etwa 15%, wenn die Reaktion in siedendem Acetonitril vollzogen wird, wobei aber gleichzeitig Sulfuryl-Disulfamid in

[3]) G. HEINZE u. A. MEUWSEN, Z. anorg. allg. Chem. **275**, 49 (1954).

[4]) E. SCHMIDT, J. prakt. Chem. [2] **5**, 39 (1872).

[5]) G. SCHIFF, Liebigs Ann. Chem. **291**, 374 (1897).

Trisulfimid übergeht:

$$O_2S(NH{-}SO_2{-}NH_2)_2 + HCl \rightarrow (O_2SNH)_3 + NH_4Cl.$$

Nur mit 6–7% Ausbeute läßt sich $Ba_2(NSO_2)_4$, $2\,H_2O$ gewinnen, wenn man die Umsetzung zwischen Sulfamid-Na und O_2SCl_2 in kaltem Acetonitril vollzieht, NaCl und Solvens beseitigt, nun aber mit kaltem absolutem Äthanol (statt Äther) aufnimmt und mit 10proz. äthanolischer $H_3C \cdot CO_2K$-Lösung ein K-Salzgemisch fällt. Aus dessen schwach essigsaurer Lösung fällt das in kaltem Wasser schwerlösliche Ba-Tetrasulfimid. Es löst sich in 0,1 n NO_3H; daraus fällt Ag^+ fast quantitativ wasserfreies $(AgNSO_2)_4$.

Es ist schon 1953 von Appel und Goehring[6]) in kleiner Menge aus SO_3 (gelöst in Nitromethan) und NH_3 gewonnen, in $(H_3C{-}NSO_2)_4$ vom Schmp. 212°C überführt und sein Debeyeogramm mit $(AgNSO_2)_3$ verglichen worden. Wir glauben noch etwas reinere Ag-Salze in Händen zu haben und geben im Versuchsteil die von Herrn Privat-Dozenten Dr. W. Lindemann im hiesigen Mineralogischen Institut (Vorstand: Prof. Dr. Th. Ernst) aufgenommenen Debyeogramme wieder.

Versuchsteil

Lösungsmittel und Ausgangsstoffe

Rohes Acetonitril wird mindestens 4 Stunden über P_4O_{10} am Rückfluß zum Sieden erhitzt und 2- bis 3mal über P_4O_{10} destilliert, bis es sich nicht mehr verfärbt. Anschließend wird über — bei 200° — getrocknetes K_2CO_3 rektifiziert. Ausbeute: etwa 80%.

Mit 1% Phenol vergälltes 96proz. Äthanol wird 8 Stunden über CaO am Rückfluß gekocht und dann über eine Kolonne destilliert. Vor- und Nachlauf werden verworfen. So vorgereinigtes Äthanol wird mit 5 g Na/l versetzt und vom gebildeten Alkoholat abdestilliert. Ausbeute: 65—80%.

Pyridin wird über geschmolzenem KOH vorgetrocknet, dann über Ca-Spänen abdestilliert. Ausbeute: 60—80%.

Sulfurylchlorid, das mit HCl, SO_2 und Cl_2 verunreinigt ist, wird über eine Widmer-Spirale langsam destilliert und ein ziemlicher Vorlauf abgetrennt. Durch das fast farblose Destillat wird trockner N_2 geleitet, anschließend nochmals rektifiziert. Man erhält so völlig farbloses O_2SCl_2, das auch in braunen Flaschen verwahrt, nach 3—4 Tagen wieder gelb wird. Es soll für jeden Ansatz frisch gereinigt werden. Ausbeute: 50—60%.

Na-Sulfamid, $Na{-}NH{-}SO_2{-}NH_2$[7]). In einen 2-l-Dreihalskolben werden 750 ml absol. Äthanol gegeben. Unter Rühren werden hierin 6,9 g (0,3 Mol) sauberes Na gelöst. In die Flüssigkeit läßt man unter ständigem Rühren eine gesättigte Lösung von 28,8 g (0,3 Mol) Sulfamid in etwa 800 ml absol. Äthanol langsam eintropfen. Dabei scheidet sich Na-Sulfamid aus. Nach beendigter Reaktion wird es auf einer Glasfritte mit Äthanol, dann Äther rasch gewaschen. Ausbeute: 34—35 g (97—99%).

[6]) R. Appel u. M. Goehring Z. anorg. allg. Chem. **271**, 171 (1953).

[7]) W. Traube u. E. Reubke, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 1656 (1923).

Wenn nicht gesondert vermerkt, wurden alle Präparate vor Analyse mit Alkohol, dann Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator bei 20° und 20 Torr 12 Stunden über P_4O_{10} getrocknet. — Die NH_4^+-Werte wurden durch „Formol"-Titration ermittelt.

Rohes Sulfuryl-Disulfamid, $O_2S(NH—SO_2—NH_2)_2$. 11,8 g (0,1 Mol) Na-Sulfamid werden mit 6,75 g (0,05 Mol) O_2SCl_2 in 150 ml absol. Acetonitril bei etwa —20° zusammengegeben, dann über Nacht geschüttelt und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der verbliebene Rückstand wird 3mal mit je 200 ml absol. Äther jeweils 2 Stunden geschüttelt, dann filtriert. Die vereinigten Filtrate liefern beim Abdunsten im Vakuum farbloses, noch unreines Sulfuryl-Disulfamid. Ausbeute: 9,5 g (75%).

K-Sulfuryl-Sulfamid, $O_2S(NK—SO_2—NH_2)_2$. a) In einem mit Rührer und Tropftrichter versehenen 500-ml-Dreihalskolben werden 11,8 g (0,1 Mol) trocknes Na-Sulfamid gegeben und mit 100 ml absol. $H_3C \cdot CN$ übergossen. Gegen Luftfeuchtigkeit sind Tropftrichter und Gasablaß mit $CaCl_2$-Röhren verschlossen.

Zur gerührten Suspension wird im Laufe von 2 Stunden eine Lösung von 6,75 g (0,05 Mol) reinem O_2SCl_2 in 200 ml absol. $H_3C \cdot CN$ zugetropft; die Temperatur soll dabei nicht über 30° steigen. Nun wird die Mischung in eine 500-ml-Flasche überführt und über Nacht kräftig geschüttelt. Dann destilliert man $H_3C \cdot CN$, sowie nicht umgesetztes O_2SCl_2 bei 0° und 10 Torr ab. Das Solvens wird in einer auf —80° gekühlten Vorlage aufgefangen, um es nach sorgfältiger Reinigung wieder zu verwenden.

Der trockene Rückstand, bestehend aus freiem Sulfuryl-Disulfamid, Tetrasulfimid, NaCl und nicht vollständig umgesetztem Na-Sulfamid, wird mit 400 ml kaltem, absol. Äthanol behandelt und filtriert; die Na-Salze bleiben zurück. Zum Filtrat wird unter Rühren und H_2O-Ausschluß 100 ml 10proz. absol. äthanolische $H_3C \cdot CO_2K$-Lösung gegeben. Es scheidet sich ein SO_4-freies Gemisch von $O_2S(NK—SO_2—NH_2)_2$ und wenig K-tetrasulfimid ab, das mit Äthanol, dann Äther gewaschen und im Exsikkator getrocknet wird. Rohausbeute: 14,7 g (90%).

Zur Reinigung muß man aus 1,5 bis 2 Liter Äthanol-Wasser (2:1) umkristallisieren und erhält bei sehr langsamen Abkühlen (etwa 8 Stunden) auf dem erwärmten Wasserbad farblose Nadeln von $O_2S(NK—SO_2—NH_2)_2$, die analysenrein sind. Es gibt in 2n Eissigsäure gelöst, mit Ba^{2+} keinen Niederschlag. Ausbeute: 9,8 g (60%).

b) 5,1 g rohes Sulfuryl-Disulfamid werden in 50 ml Wasser gelöst, von Verunreinigungen abfiltriert und mit 2 n KOH unter Rühren gegen Methylrot neutralisiert. Dann wird die klare Lösung unter kräftigem Rühren durch Zutropfen von 400 ml am besten phenolfreiem Äthanol gefällt, das ausgeschiedene K-Salz mit Alkohol, dann Äther gewaschen. Ausbeute: 5,0—5,6 g (etwa 80%).

Für $O_2S(NK—SO_2—NH_2)_2$ ber.: S 29,1; N 16,9; K 23,7; gef.: 29,0; 28,7; 29,6; 16,6; 17,0; 17,2; 22,8; 23,7; 23,2.

Thermische Umlagerung. 2 g (6 mMol) $O_2S(NK—SO_2—NH_2)_2$ werden in ein starkwandiges mit Saugstutzen versehenes Reagenzrohr gefüllt und die obere Öffnung verschlossen. Ein zweites zur Temperaturkontrolle dienendes Reagenzglas wird mit K_2CO_3 soweit beschickt, daß die Hg-Kugel des Thermometers völlig bedeckt ist. Beide Reagenzgläser tauchen etwa 5 cm in ein Glycerinbad, das innerhalb 60 Minuten auf 180°, in weiteren 3 Stunden allmählich auf 210° geheizt wird. Man erhitzt also insgesamt 4 Stunden, läßt erkalten und löst mit 50 ml warmem Wasser. Dann fällt man mit 250 ml Äthanol, wäscht mit Alkohol, Äther und trocknet wie üblich. Ausbeute: 1,9 g (95%).

Für $K_2(NH_4)(NSO_2)_3$ ber.: S 29,1; K 23,7; NH_4 5,5; gef.: 29,1; 23,7; 5,3.

Alkalischer Ringschluß von $O_2S(NK—SO_2—NH_2)_2$. 1 g (3 mMol) K-Salz wird im Zweihalskolben mit 30 ml 30proz. KOH versetzt. Durch den einen Tubus wird N_2 durch die Flüssigkeit gedrückt, der andere trägt einen Rückflußkühler. Man erhitzt zum

Sieden; nach etwa 20 Minuten wird kräftig NH_3 entwickelt. Nach 5 Stunden läßt man abkühlen. Es scheidet sich in KOH schwerlösliches $(KNSO_2)_3$ in groben Kristallen ab. Ausbeute: 0,75 g (73%).

Für $(KNSO_2)_3$ ber.: N 12,0; S 27,4; gef.: 11,9; 27,5.

Ein Teil des Trisulfimids wird in Wasser gelöst, mit $AgNO_3$ versetzt und die Fällung aus heißem H_2O umkristallisiert.

Für $(AgN—SO_2, H_2O)_3$ ber.: Ag 52,9; gef.: 52,7.

NH_4-Sulfuryl-Disulfamid-Monohydrat. 5,1 g (20 mMol) rohes Sulfuryl-Disulfamid werden in 50 ml Wasser gelöst und mit überschüssigem konz. NH_3/H_2O versetzt. Es wird filtriert, die klare Lösung vorsichtig mit der 5fachen Menge Aceton überschichtet und sich selbst überlassen. Erst nach mehreren Tagen fallen große, bis zu 1 g schwere Kristalle an, die abgesaugt, wie üblich gewaschen und 24 Stunden getrocknet wurden. Ausbeute: 4,5 g (74%). Zur H_2O-Bestimmung wurde der Gewichtsverlust in der Trockenpistole (100°/0,1 Torr/P_4O_{10}/24 Stunden) bestimmt.

Für $O_2S(NH, NH_3—SO_2—NH_2)_2, H_2O$ ber.: S 31,4; N 27,4; NH_4^+ 11,7; H_2O 5,9; gef.: 30,8; 31,0; 26,9; 27,4; 11,7; 12,1; 6,4.

Pyridinium-Sulfuryl-Disulfamid-Monohydrat. Die aus 11,8 g (0,1 Mol) Na-Sulfamid mit 6,75 g (0,05 Mol) O_2SCl_2 erhaltenen 400 ml alkoholische Lösung von Sulfuryl-Disulfamid wird bei H_2O-Ausschluß langsam unter Rühren mit einer alkoholischen Lösung von wasserfreiem Pyridin neutralisiert. Zusatz von 200 ml absol. Äther liefert ein farbloses Öl, das nach Abgießen von Äther im Vakuum über P_4O_{10} vom anhaftenden Pyridin befreit wird. Dann wird in 10 ml Wasser gelöst und mit 50 ml Aceton versetzt. Es wird filtriert, bei 0° im Vakuum stark eingeengt und so vom Aceton befreit. Das verbleibende Öl löst man in 10 ml Wasser auf und läßt langsam im evakuierten Exsikkator eindunsten. Es scheiden sich grobe Kristalle vom Schmp. 118° ab. Ausbeute: 8,2—9,4 g (47 bis 54%).

Das Hydrat wurde zur Analyse im Exsikkator (20°/20 Torr/P_4O_{10}/24—48 Stunden) stehen gelassen. Für $O_2S(NH, NC_5H_5—SO_2—NH_2)(NH, H_2O—SO_2NH_2)$ ber.: C 17,1; H 3,7; S 27,3; H_2O 5,3; gef.: 17,1; 16,8; 16,9; 3,6; 3,8; 27,5; 27,6; 5,2; 5,3.

Erst im Hochvakuum (100°/0,05 Torr/24 Stunden) läßt sich aus der Verbindung ein H_2O abspalten. Dabei gehen die Kristalle in ein farbloses Öl über, das mit wenig Wasser wieder Kristalle liefert.

Hexamethyl-Sulfuryl-Disulfamid. Die aus 0,1 Mol Na-Sulfamid und 0,05 Mol Sulfurylchlorid erhaltene ätherische Lösung (500—600 ml) von freiem Sulfuryl-Disulfamid wird in einen 2-l-Dreihalskolben überführt, der mit Rührer und Tropftrichter versehen ist. Dann tropft man langsam unter Rühren so lange ätherische N_2CH_2-Lösung zu, bis die gelbe Farbe bestehen bleibt. Nach erneuter Zugabe von 100 ml N_2CH_2-Lösung rührt man so lange, bis wieder Entfärbung eingetreten ist und gibt dann nochmals 100 ml N_2CH_2-Lösung zu. Dies wird so lange wiederholt, bis 12 Stunden nach der letzten Zugabe die gelbe Farbe nicht wieder verschwunden ist, was etwa 2—3 Tage dauert. Dann wird der Äther samt überschüssigem N_2CH_2 im Vakuum abdestilliert. Es hinterbleibt ein farb- und geruchloser Rückstand, der 2mal aus 1,5—2 l siedendem Wasser umkristallisiert wird. Schmp. 161°. Ausbeute: 8,5—9,1 g (50—54%).

Für $O_2S[N(CH_3)—SO_2—N(CH_3)_2]_2$ ber.: C 21,3; H 5,4; N 16,5; S 28,4; gef.: 21,4; 21,7; 5,6; 16,5; 16,5; 28,9. — Mol-Gew. ber.: 338; gef.: 342; 335; 342; 332 (Rast), 345; 335; 332 (Benzol).

Ba-Sulfuryl-Disulfamid. Je 5,1 g (20 mMol) rohes Sulfuryl-Disulfamid werden in 50 ml Wasser gelöst, mit gesättigter Baryt-Lösung gegen Methylrot neutralisiert, von wenig Festkörper abgetrennt und das Filtrat unter Rühren mit der 3fachen Menge Äthanol

oder Aceton gefällt. Ausbeute 6,8—7,2 g (83%). — Das Hydrat wird im nicht evakuierten Exsikkator bei 20° wenigstens 24 Stunden über Kieselgel getrocknet.

Für $O_2S(N—SO_2—NH_2)_2Ba \cdot 2\,H_2O$ ber.: Ba 32,4; S 22,6; N 13,2; H_2O 8,5; gef.: 32,0; 32,5; 22,4; 22,2; 13,0; 12,8; 8,5; 8,7.

Zur Bestimmung des Kristallwasser-Gehaltes wurde nach Behandlung in der Trockenpistole (100°/0,1 Torr/P_4O_{10}/24 Stunden) der Gewichtsverlust festgestellt.

Für $[O_2S(N—SO_2—NH_2)_2]Ba$ ber.: Ba 35,3; S 24,7; N 14,4; gef.: 34,5; 34,7; 35,9; 24,6; 24,7; 24,3; 14,1; 14,3.

Ag-Sulfuryl-Disulfamid. 5 g (15 mMol) $O_2S(NK—SO_2—NH_2)_2$ werden in 100 ml Wasser gelöst und mit NO_3H schwach angesäuert. Unter Rühren läßt man 75 ml etwa 10proz. $AgNO_3$-Lösung zufließen. Die Silberverbindung scheidet sich in amorphen Flocken aus, die nach etwa 15 Minuten langsam kristallin werden. Es wird filtriert, gut mit Wasser, dann Alkohol gewaschen. Zur Reinigung wird in 1 n NH_3 gelöst und unter Rühren mit 2 n NO_3H eben angesäuert. Das ausfallende Salz ist sehr rein und läßt sich nicht aus heißem Wasser umkristallisieren. Ausbeute: 6,5—6,8 g (94%).

Für $O_2S(NAg—SO_2—NH_2)_2$ ber.: Ag 46,1; N 12,0; gef.: 46,0; 45,7; 46,2; 11,8; 12,1; 11,7.

Co-Hexammin-Sulfuryl-Disulfamid. 2,5 g (10 mMol) rohes Sulfuryl-Disulfamid werden in 50 ml 2 n NH_3/H_2O gelöst und mit 20 ml kalt gesättigter $[Co(NH_3)_6]Cl_3$-Lösung versetzt. Dabei fällt das orange gefärbte Luteo-Salz in glänzenden Blättchen aus, die abfiltriert, kalt gewaschen und aus 100 ml heißem Wasser umkristallisiert werden. Ausbeute: 2,8 g (78%).

Die Verbindung wird über Kieselgel aufbewahrt und zur H_2O-Bestimmung (100°/0,1 Torr/P_4O_{10}/24 Stunden) getrocknet.

Für $[Co(NH_3)_6]_2[O_2S(N—SO_2—NH_2)_2]_3 \cdot 3\,H_2O$. ber.: S 25,4; Co 10,4; H_2O 4,7; gef.: 25,2; 10,3; 5,0.

Ba-Tetrasulfimid. 5 g der bei Darstellung von $O_2S(NK—SO_2—NH_2)_2$ anfallenden rohen K-Salze werden in 100 ml Wasser gelöst, mit Essigsäure schwach angesäuert, dann mit 20 ml 1 m $BaCl_2$ gefällt. Die Fällung wird mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen und aus heißem Wasser (1 l heißes Wasser für 200 mg) umkristallisiert. Rascher gelingt die Reinigung, wenn man das Ba-Salz in wenig 2 n NO_3H löst, filtriert und dann mit 2 n NH_3 neutralisiert. Dabei entstehen feine verfilzte Nadeln, die getrocknet werden. Ausbeute: 0,2—0,6 g.

Für $Ba(NSO_2)_2, H_2O$ ber.: Ba 44,0; S 20,3; N 9,0; H_2O 5,8; gef.: 43,6; 44,1; 20,1; 20,0; 8,7; 8,9; 6,2.

Die Entfernung des Kristallwassers gelang erst nach 72 Stunden (135°/0,05 Torr/P_4O_{10}) zufriedenstellend.

Für $Ba(NSO_2)_2$ ber.: Ba 46,8; S 21,9; N 9,6; gef.: 46,5; 46,9; 21,8; 21,6; 9,5; 9,2.

Ag-Tetrasulfimid. 1,2 g (2 mMol) Be-Tetrasulfimid werden in 0,1 n NO_3H gelöst, filtriert und die klare Lösung unter Rühren mit 10proz. $AgNO_3$-Lösung gefällt. Die farblosen Kristalle werden mit Alkohol, dann Äther gewaschen und (20°/20 Torr/P_4O_{10}/24 Stunden) getrocknet. Ausbeute: 1,4—1,5 g (quantitativ).

Für $AgNSO_2$ ber.: Ag 58,2; N 7,6; gef.: 58,0; 57,5; 58,3; 7,4; 7,6; 7,5.

$(AgNSO_2)_3$ wurde nach Heinze und Meuwsen[3]) über zweimal umkristallisiertes $(AgNSO_2, H_2O)_3$ gewonnen und durch 3stündiges Trocknen bei 110° in $(AgNSO_2)_3$ überführt.

Herr Dr. W. Lindemann am hiesigen Mineralogischen Institut der Universität Erlangen-Nürnberg (Vorstand: Prof. Dr. Th. Ernst) hatte die Freundlichkeit die Debeyeo-

gramme unter folgenden Bedingungen aufzunehmen: Fe—K_α-Strahlung, 35 KV, 14 mA, 6 Stunden Bestrahlungszeit (Tab. 1).

Umsetzung von Na-Sulfamid mit O_2SCl_2 in siedendem $H_3C \cdot CN$. 11,8 g (0,1 Mol) Na-Sulfamid werden zusammen mit 13,5 g (0,1 Mol) O_2SCl_2 in 150 ml H_3C—CN am Rückfluß 14 Stunden zum Sieden erhitzt, dann das Solvens im Vakuum verdampft und der trockene Rückstand mit absol. Äthanol von NaCl getrennt. Die Lösung wird filtriert und mit 10proz. K-Acetat/C_2H_5OH gefällt. Nach Umkristallisieren aus heißem Wasser erwies sich die Fällung als reines $(KNSO_2)_3$. — Der in Alkohol unlösliche Anteil wird in Wasser gelöst, mit 2 n $BaCl_2$ gefällt, das ausgeschiedene Ba-Salz mit 2 n HCl gelöst und das Filtrat mit 2 n NH_3 neutralisiert. Es fällt reines Ba-Tetrasulfimid aus, das im Exsikkator (20°/10 Torr/P_4O_{10}/48 Stunden) getrocknet zur Analyse kam. Ausbeute: 8—9 g $(KNSO_2)_3$ (46—50%) und 5—5,5 g $Ba_2(NSO_2)_4, 2H_2O$ (16—17%).

Tabelle 1
Debye-Scherrer-Aufnahmen

$(AgNSO_2)_4$			$(AgNSO_2)_3$		
2θ—s		d	2θ—s		d
35,5	ms	3,18	(35,3)	ss	3,19
			37,0	ms	3,05
			38,5	ms	2,94
39,3	st	2,88			
			42,0	s—m	2,70
			44,5	s	2,56
45,5	m	2,50			
51,1	ms	2,24			
56,5	s	2,05			
66,2	m	1,77	66,3	s	1,77
69,8	s	1,69			
70,7	ss	1,67			
			71,7	s	1,65
			74,7	s	1,60
79,8	m—st	1,51			
84,0	sss	1,45			

Für $(KNSO_2)_3$ ber.: S 27,4; N 11,9; gef.: 27,5; 27,4; 11,9; 11,8.
Für $Ba(NSO_2)_2, H_2O$ ber.: Ba 44,0; S 20,3; N 9,0; H_2O 5,6; gef.: 43,6; 20,1; 8,7; 5,5.

Für Zuwendungen aus dem Fonds der Chemie zur Durchführung dieser Arbeit danken wir aufrichtig.

Erlangen, Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. März 1962.

Lebenslauf

Am 23. Mai 1936 wurde ich als Sohn des Predigers Berthold Papenfuhs und seiner Ehefrau Emma, geb. Marks, in Pollnow, Kreis Schlawe/Pommern als erstes von 6 Kindern geboren. Von 1943—1944 besuchte ich dort, dann bis 1947 in Wimmersbüll, Kreis Südtondern/Schleswig-Holstein die Volksschule. 1947—1948 war ich Schüler der Friedrich-Paulsen-Oberrealschule in Niebüll/Schleswig-Holstein und von 1948—1953 des Holsten-Realgymnasiums in Neumünster. Ab Winter 1953 besuchte ich die letzten drei Klassen der Oberrealschule Ansbach/Mfr., wo ich auch im Juni 1956 die Reifeprüfung ablegte.

Im Winter 1956 begann ich mit dem Chemiestudium an der Universität Erlangen-Nürnberg. Im Juni 1959 legte ich die Diplomchemiker-Vorprüfung, im Juni 1960 den mündlichen Teil der Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Die Diplomarbeit und die vorliegende Arbeit zur Erlangung des Doktorgrades führte ich am Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg aus. Dort bin ich seit September 1959 als wissenschaftliche Hilfskraft tätig.

1958 zogen meine Eltern nach Nürnberg, wo auch ich seither meinen festen Wohnsitz habe.